

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001977

International filing date: 03 February 2005 (03.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-211241  
Filing date: 20 July 2004 (20.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03. 2. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   7 月 2 0 日  
Date of Application:

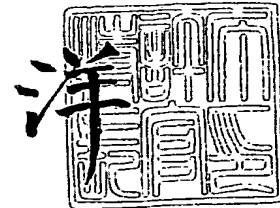
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 2 1 1 2 4 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 2 1 1 2 4 1 ]

出   願   人            富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 0 5 5 1

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P049089  
【提出日】 平成16年 7月20日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B41M 5/00  
B41J 2/01

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 小澤 孝

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 立石 桂一

【特許出願人】  
【識別番号】 000005201  
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100105647  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小栗 昌平  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100105474  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 本多 弘徳  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100108589  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 市川 利光  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100115107  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高松 猛  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100090343  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 濱田 百合子  
【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 092740  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0003489

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

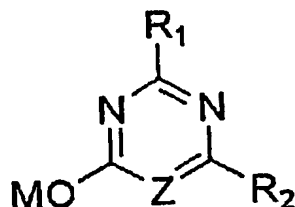
水、酸化電位が 1.0 V より貴であるイエロー系染料、並びにカルボキシル基、スルホ基及びリン酸基の少なくとも 1 つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はそれらの塩を含むことを特徴とするインク組成物。

## 【請求項 2】

前記イエロー系染料が下記一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のインク組成物。

## 【化 1】

## 一般式(1)



(式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は一価の基を示し、Z は窒素原子又は水素原子もしくは一価の基が結合した炭素原子を示し、M は水素原子又はカチオンを示す。但し、分子中に 2 個のアゾ基を含む。)

## 【請求項 3】

前記カルボキシル基、スルホ基及びリン酸基の少なくとも 1 つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はその塩をインク組成物全量に対して 0.1～6 質量% 含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインク組成物。

## 【請求項 4】

前記カルボキシル基、スルホ基及びリン酸基の少なくとも 1 つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はその塩：前記イエロー系染料の質量比が 0.1：1.0～6.0：1.0 であることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載のインク組成物。

## 【請求項 5】

更に、アセチレングリコール系界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載のインク組成物。

## 【請求項 6】

前記アセチレングリコール系界面活性剤をインク組成物全量に対して 0.1～5 質量% 含むことを特徴とする請求項 5 記載のインク組成物。

## 【請求項 7】

更に、グリコールエーテル系浸透促進剤を含むことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載のインク組成物。

## 【請求項 8】

更に、グリセリン及び／またはトリエチレングリコールを含むことを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載のインク組成物。

## 【請求項 9】

更に、尿素を含むことを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載のインク組成物。

## 【請求項 10】

更に、トリエタノールアミンを含むことを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

## 【請求項 11】

更に、防腐剤を含むことを特徴とする請求項 1～10 のいずれか一項に記載のインク組成物。

**【請求項 12】**

23℃におけるインク組成物のpHが7～9であることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載のインク組成物。

**【請求項 13】**

請求項1～12のいずれか一項に記載のインク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

**【請求項 14】**

電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いることを特徴とする請求項13に記載のインクジェット記録方法。

**【請求項 15】**

インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うことを特徴とする請求項13または14に記載のインクジェット記録方法。

**【請求項 16】**

請求項13～15のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法を用いて記録されたことを特徴とするインクジェット記録物。

**【請求項 17】**

カルボキシル基、スルホ基及びリン酸基の少なくとも1つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はその塩を用いることを特徴とするイエロー系染料を含むインクジェット記録におけるブロンズ現象の改良方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】インク組成物及びインクジェット記録方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ブロンズ現象の改良に優れたインク組成物、特にブロンズ現象の改良に優れたインクジェット記録方法、及びインクジェット記録画像のブロンズ現象の改良方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

## 【0003】

このようなインクジェット用インクに用いられる色素に対しては、水などの溶剤に対する溶解性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（ $\text{NO}_x$ 、オゾン等の酸化性ガスの他  $\text{SO}_x$  など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。

## 【0004】

特に、光、湿度、熱に対して堅牢な色素であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であること、及び耐水性に優れることが強く望まれている。

## 【0005】

一方、光学濃度が高い記録画像を形成させた場合において、乾燥するにつれて色素の結晶が記録材料表面に析出して、記録画像が光を反射して金属光沢を放つという、いわゆるブロンズ現象の問題が知られている。この現象は、耐水性、耐光性や耐ガス性を向上させるために色素の水溶解性を下げたり、色素構造中に水素結合性基を導入したりすることにより生じやすい傾向がある。ブロンズ現象の発生によって光を反射、散乱するので、記録画像の光学濃度が低下してしまうばかりでなく、記録画像の色相も所望のものとは大きく異なったり、透明度が失われたり、透明度が失われたりするため、ブロンズ現象抑制はインクジェットインクに要求される性能として重要なものの一つである。

## 【0006】

ブロンズ現象抑制の方法としては、特定の含窒素化合物を添加する方法（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7参照）、特定の複素環化合物を添加する方法（特許文献8、特許文献9、特許文献10参照）、特定のチタン化合物を添加する方法（特許文献11参照）、アルカリ金属イオンを添加する方法（特許文献12参照）などがこれまでに知られている。但し、これらの添加物を加えることによってブロンズ現象の発生を抑えることはできても、その効果が十分でないために添加量が多くなったり、保管安定性に問題が生じるなど添加物がインクの諸性能及び記録画像の品質を低下させてしまうことがあった。例えば、インクにアルカノールアミンを添加した場合、ブロンズ現象は防止できるものの、少量添加しただけでもインクのpHが11以上になってしまい、高pHインクのノズルへの影響のみならず、誤って人体に触れた場合の安全性に欠け、印字品位や記録画像の耐水性なども低下させてしまうことが、特許文献8に記載されている。

## 【0007】

このように、添加物を使用することでさまざまな効果が得られるものの、従来の添加物では諸性能を維持しながら使用することは難しく、特に色素の溶解性と会合性を考慮する必要がある場合においては、添加物の種類と量の選択が難しいことがわかる。また、イオン性添加物を用いる場合には、その対イオンの及ぼす影響も考慮しなければならない。従って、従来にない新たな発想による添加物の分子設計と、それによる本質的なブロンズ現象抑制方法を導入することが望まれていた。

## 【0008】

更にシアン染料等のブロンズ現象抑制に、カルボキシル基を持つ化合物を用いる方法（特許文献13）が知られているが、これはいずれもシアン染料等の比較的長波長の染料に関するブロンズ現象を抑制するものであり、イエロー染料のブロンズ現象については、全く記載がない。

【特許文献1】特開平6-25575号公報

【特許文献2】特開平6-228476号公報

【特許文献3】特開平6-248212号公報

【特許文献4】特開平7-228810号公報

【特許文献5】特開平7-268261号公報

【特許文献6】特開平9-12946号公報

【特許文献7】特開平9-12949号公報

【特許文献8】特開平8-259865号公報

【特許文献9】特開2004-149612号公報

【特許文献10】特開2004-149613号公報

【特許文献11】特開平8-337745号公報

【特許文献12】特開平7-26178号公報

【特許文献13】欧州特許出願公開第1357158号明細書

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の目的は、

(1) 三原色の黄色としての色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度及び環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有し、且つブロンズ現象が発生しない新規なインク組成物を提供すること、

(2) 特に、イエロー系アゾ色素の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性が高く、耐水性に優れ、且つブロンズ現象が発生しない画像を形成することができる、インクジェット記録用インク組成物及びインクジェット記録方法を提供すること、及び

(3) 上記のインクジェット記録方法を利用することによって、ブロンズ現象が発生しない画像記録物及びブロンズ現象を改良する方法を提供すること、にある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

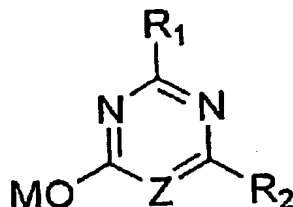
(1) 水、酸化電位が1.0Vより貴であるイエロー系染料、並びにカルボキシル基、スルホ基及びリン酸基の少なくとも1つを有する、芳香族化合物（複素環であっても炭化水素環であってもよい芳香族化合物）、脂肪族化合物及び／又はそれらの塩を含むことを特徴とするインク組成物。

(2) 前記イエロー系染料が下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする(1)に記載のインク組成物。

## 【0011】

【化1】

## 一般式(1)



【0012】

(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は一価の基を示し、 $Z$  は窒素原子又は水素原子もしくは一価の基が結合した炭素原子を示し、 $M$  は水素原子又はカチオンを示す。但し、分子中に2個のアゾ基を含む。)

(3) 前記カルボキシル基、スルホ基及びリン酸基の少なくとも1つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はその塩をインク組成物全量に対して0.1～6質量%含むことを特徴とする(1)または(2)に記載のインク組成物。

(4) 前記カルボキシル基、スルホ基及びリン酸基の少なくとも1つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はその塩：前記イエロー系染料の質量比が0.1：1.0～6.0：1.0であることを特徴とする(1)、(2)または(3)に記載のインク組成物。

(5) 更に、アセチレングリコール系界面活性剤を含むことを特徴とする(1)～(4)のいずれか一項に記載のインク組成物。

(6) 前記アセチレングリコール系界面活性剤をインク組成物全量に対して0.1～5質量%含むことを特徴とする(5)に記載のインク組成物。

(7) 更に、グリコールエーテル系浸透促進剤を含むことを特徴とする(1)～(6)のいずれか一項に記載のインク組成物。

(8) 更に、グリセリン及び／またはトリエチレングリコールを含むことを特徴とする(1)～(7)のいずれか一項に記載のインク組成物。

(9) 更に、尿素を含むことを特徴とする(1)～(8)のいずれか一項に記載のインク組成物。

(10) 更に、トリエタノールアミンを含むことを特徴とする(1)～(9)のいずれか一項に記載のインク組成物。

(11) 更に、防腐剤を含むことを特徴とする(1)～(10)のいずれか一項に記載のインク組成物。

(12) 23℃におけるインク組成物のpHが7～9であることを特徴とする(1)～(11)のいずれか一項に記載のインク組成物。

(13) (1)～(12)のいずれか一項に記載のインク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

(14) 電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いることを特徴とする(13)に記載のインクジェット記録方法。

(15) インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うことを特徴とする(13)または(14)に記載のインクジェット記録方法。

(16) (13)～(15)のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法を用いて記録されたことを特徴とするインクジェット記録物。

(17) カルボキシル基、スルホ基及びリン酸基の少なくとも1つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はその塩を用いることを特徴とするイエロー系染料を含むインクジェット記録におけるブロンズ現象の改良方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、色再現性に優れ、且つ光、熱、湿度及び環境中の活性ガスに対して十



分な堅牢性を有し、ブロンズ現象が発生しないイエロー画像を形成できるインク組成物（好ましくはインクジェット記録用インク組成物）が提供され、さらには画像のブロンズ発生が防止された、インクジェット記録物及びインクジェット記録方法、さらに画像のブロンズ発生を防止する方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】

（イエロー染料）

以下、本発明に有用なイエロー染料について詳細に説明する。

本発明において使用するイエロー染料は、堅牢性、オゾンガスに対する堅牢性の点から、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である染料が好ましく、1.1V (vs SCE) よりも貴である染料がさらに好ましく、1.15V (vs SCE) よりも貴である染料が特に好ましい。

酸化電位の値 ( $E_{ox}$ ) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954年 Interscience Publishers 社刊) や A. J. Bard 他著 “Electrochemical Methods” (1980年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0016】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  (リットル) 溶解して、サイクリックボルタンメトリー等を用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は  $10^{-3} \text{ mol/L}$ ) で測定した値 (vs SCE) を染料の酸化電位とする。

【0017】

$E_{ox}$  の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、イエロー染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

【0018】

また、本発明において使用する染料は、堅牢性が良好であると共に色相が良好であるということが好ましく、イエロー色調インク組成物 (イエローインク) として用いる場合、特に吸収スペクトルにおいて長波側の裾切れが良好であることが好ましい。このため  $\lambda_{max}$  が 390nm から 470nm にあり、 $\lambda_{max}$  の吸光度  $I(\lambda_{max})$  と、 $\lambda_{max}+70\text{nm}$  の吸光度  $I(\lambda_{max}+70\text{nm})$  との比  $I(\lambda_{max}+70\text{nm}) / I(\lambda_{max})$  が、0.20 以下であるイエロー染料が好ましく、0.15 以下がより好ましく、0.10 以下がさらに好ましい。なお、ここで定義した吸収波長及び吸光度は、溶媒 (水又は酢酸エチル) 中での値を示す。

【0019】

本発明に更に好ましく用いられる染料は前記一般式 (1) で表されるイエロー系アゾ染料である。

以下、一般式 (1) について詳細に説明する。

$R_1$ 、 $R_2$  および  $Z$  の一価の基としては後述するアリアル基の置換基と同じである。

前記染料はその分子中にアゾ基を2個有するが、[1]分子中に2個のアゾ基が置換した基を1つ有するか、[2]アゾ基を1個有する基を2つ有する。前記アゾ基が置換した基及び前記アゾ基を有する基としてはヘテロ環基が好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ環としては、例えば、5-ピラゾロン環、5-アミノピラゾール環、オキサゾロン環、バルビツール酸環、ピリドン環、ローダニン環、ピラゾリジンジオン環、ピラゾロピリドン環、メルドラム酸環が挙げられ、5-ピラゾロン環および5-アミノピラゾール環が好ましく、5-アミノピラゾールが特に好ましい。

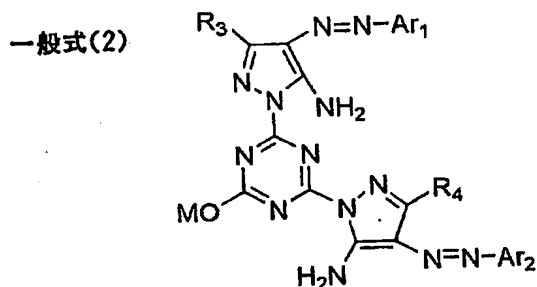
本発明において、Mは水素原子又はカチオンである。Mで表されるカチオンとしては、アルカリ金属イオン、アンモニウム又は第4級アンモニウムカチオンであり、好ましくはLi、Na、K、NH<sub>4</sub>、NR<sub>4</sub>である。但し、Rはアルキル基およびアリール基であり後述するアルキル基およびアリール基と同じである。

【0020】

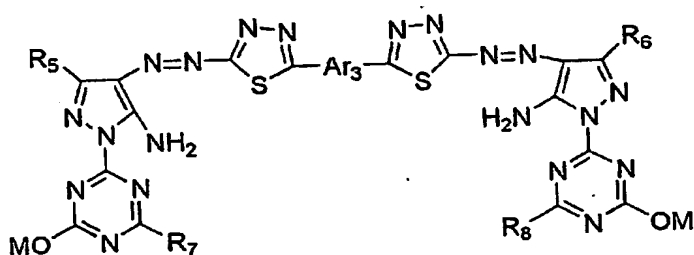
一般式(1)で表されるアゾ染料のうち、好ましくは一般式(2)、(3)および(4)で表される染料である。

【0021】

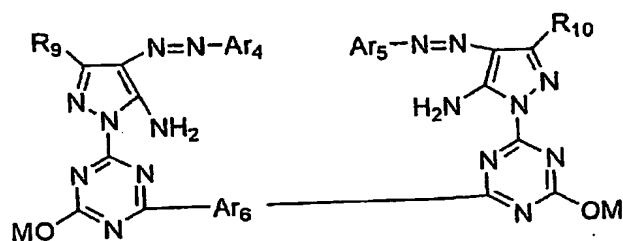
【化2】



一般式(3)



一般式(4)



【0022】

一般式(2)のR<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>で表される一価の基は後述するアリール基の置換基と同じである。さらに、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、カルボキシ基(塩でもよい)、カルバモイル基が好ましく、アルキル基(好ましくは、炭素数1~5の低級アルキル基、例えばメチル、エチル、ブチル、t-ブチル)がより好ましい。これらの置換基の詳細は後述する置換基と同じである。

Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>で表されるヘテロ環基のヘテロ環としては、5員又は6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であっても良い。例えば、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フトラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンズチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中では芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられ、より好ましくはイミダゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾールが挙げられ、チアジアゾール(好ましくは1, 3, 4-チアジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール)が最も好ましい。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述するアリール基の置換基と同じである。

Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>で表されるアリール基としては置換もしくは無置換のアリール基が含まれる。置換もしくは無置換のアリール基としては、炭素数6から30のアリール基が好ましい。アリール基の置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基(塩の形でもよい)、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基(塩の形でもよい)、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

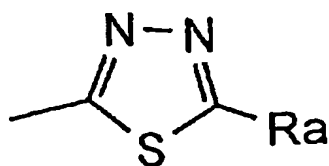
Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>で表されるアリール基としては置換フェニル基(置換基はカルボキシ基又はスルホ基が好ましい)がより好ましい。

#### 【0023】

前記一般式(2)において、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>が下記一般式(A)で表される染料であることが好ましい。

#### 【0024】

#### 【化3】



#### 【0025】

式中、R<sub>a</sub>は一価の基を表す。R<sub>a</sub>で表される一価の基は、一般式(1)のR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表される一価の基と同義であり、好ましい範囲も同様である。R<sub>a</sub>は、より好ましくは-L-Ph、又は-Ph(Phは置換又は無置換のフェニル基を表し、置換基としては一般式(1)のR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表される一価の基と同義である。Lは二価の連結基を表し、一般式(3)のAr<sub>3</sub>と同義である。)であり、さらに好ましくは-S-Ph、又は-Phである(Phは置換又は無置換のフェニル基を表す)。

#### 【0026】

前記アリール基の置換基を更に詳しく説明する。

ハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表す。

アルキル基は、置換もしくは無置換のアルキル基が含まれる。置換又は無置換のアルキル基は、炭素原子数が1~30のアルキル基が好ましい。置換基の例としては、アリール基の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子、スルホ基(塩の形でよい)およびカルボキシル基(塩の形でよい)が好ましい。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、ヒドロキシエチル、シアノエチルおよび4-スルホブチルを挙げることが出来る。

#### 【0027】

シクロアルキル基は、置換もしくは無置換のシクロアルキル基が含まれる。置換基又は無置換のシクロアルキル基は、炭素原子数が5~30のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例としては、アリール基の置換基と同じものが挙げられる。前記シクロアルキル基の例にはシクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシルを挙げることが出来る。

#### 【0028】

アラルキル基は、置換もしくは無置換のアラルキル基が含まれる。置換もしくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が7~30のアラルキル基が好ましい。置換基の例としては、アリール基の置換基と同じものが挙げられる。前記アラルキルの例にはベンジルおよび2-フェネチルを挙げることが出来る。

アルケニル基は、直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。好ましくは炭素数2~30の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イルなどを挙げることが出来る。

#### 【0029】

アルキニル基は、炭素数2から30の置換又は無置換のアルキニル基であり、例えば、エチニル、プロパルギルを挙げることが出来る。

アリール基は炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、*p*-トリル、ナフチル、*m*-クロロフェニル、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニルである。

ヘテロ環基は5又は6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、モルホリノである。

#### 【0030】

アルコキシ基は置換もしくは無置換のアルコキシ基が含まれる。置換もしくは無置換のアルコキシ基としては、炭素原子数が1乃至30のアルコキシ基が好ましい。置換基の例としては、アリール基の置換基と同じものが挙げられる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*n*-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシなどを挙げることが出来る。

#### 【0031】

アリールオキシ基は、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェ

ノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシである。

シリルオキシ基は、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシである。

ヘテロ環オキシ基は、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシである。

。アシルオキシ基はホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシである。

カルバモイルオキシ基は、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ、N、N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N、N-ジー-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシである。

アルコキシカルボニルオキシ基は、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシである。

アリールオキシカルボニルオキシ基は、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシである。

#### 【0032】

アミノ基は、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアミノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ、ヒドロキシエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ、スルフォエチルアミノ、3, 5-ジカルボキシアニリノである。

アシルアミノ基は、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノである。

アミノカルボニルアミノ基は、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N、N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N、N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノである。

アルコキシカルボニルアミノ基は炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノである。

アリールオキシカルボニルアミノ基は、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノである。

スルファモイルアミノ基は、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N、N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノである。

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基は炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノである。

## 【0033】

アルキルチオ基は、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ヘキサデシルチオである。

アリールチオ基は炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、*p*-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオである。

ヘテロ環チオ基は炭素数2から30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオである。

## 【0034】

スルファモイル基は炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル、*N*-アセチルスルファモイル、*N*-ベンゾイルスルファモイル、*N*-(*N*'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)である。

アルキル及びアリールスルフィニル基は、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、*p*-メチルフェニルスルフィニルである。

アルキル及びアリールスルホニル基は、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、*p*-メチルフェニルスルホニルである。

## 【0035】

アシル基はホルミル基、炭素数2から30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、*p*-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニルである。

## 【0036】

アリールオキシカルボニル基は、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、*o*-クロロフェノキシカルボニル、*m*-ニトロフェノキシカルボニル、*p*-*t*-ブチルフェノキシカルボニルである。

アルコキシカルボニル基は、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニルである。

カルバモイル基は、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*, *N*-ジメチルカルバモイル、*N*, *N*-ジ-*n*-オクチルカルバモイル、*N*-(メチルスルホニル)カルバモイルである。

## 【0037】

ホスフィノ基は、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノである。

ホスフィニル基は、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニルである。

ホスフィニルオキシ基は、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシである。

ホスフィニルアミノ基は、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノである。

シリル基は、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリルである。

## 【0038】

上記のアリール基の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

## 【0039】

一般式(3)について詳細に説明する。R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>で表される一価の基は一般式(2)のR<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>の一価の基と同じである。R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>で表される一価の基は前述のアリール基の置換基と同じである。さらに、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>はハロゲン原子、OM (Mは水素原子又はカチオン)、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、ヘテロ環基が好ましい。これらの置換基は前述と同じである。

Ar<sub>3</sub>で表される二価の連結基はアルキレン基(例、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン)、アルケニレン基(例、エテニレン、プロペニレン)、アルキニレン基(例、エチニレン、プロピニレン)、アリーレン基(例、フェニレン、ナフチレン)、二価のヘテロ環基(例、6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル基、ピリミジン2, 4-ジイル基、キノキサリン-2, 3-ジイル基、ピリダジン-3, 6-ジイル)、-O-, -CO-, -NR- (Rは水素原子、アルキル基又はアリール基)、-S-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-又はこれらの組み合わせ(例えば-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-, -NHCONH-等)であることが好ましい。

アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、二価のヘテロ環基、Rのアルキル基又はアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、アリール基の置換基と同じである。Rのアルキル基およびアリール基は前述と同義である。

さらに好ましくは、炭素数10以下のアルキレン基、炭素数10以下のアルケニレン基、炭素数10以下のアルキニレン基、炭素数6以上10以下のアリーレン基、-S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-又はこれらの組み合わせ(例えば-SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-, -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-等)であることがさらに好ましい。

二価の連結基の総炭素数は0乃至50であることが好ましく、0乃至30であることがより好ましく、0乃至10であることが最も好ましい。

## 【0040】

一般式(4)について詳細に説明する。R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>の一価の基は一般式(2)のR<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>の一価の基と同じである。Ar<sub>4</sub>およびAr<sub>5</sub>で表されるアリール基およびヘテロ環基は一般式(2)のAr<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>のアリール基およびヘテロ環基と同じであり、ヘテロ環基が好ましい。Ar<sub>6</sub>で表される二価の連結基は一般式(3)のAr<sub>3</sub>の二価の連結基と同じである。

## 【0041】

本発明において、一般式(1)、(2)、(3)および(4)で表される化合物が親水性を必要とする場合は、分子内に2個以上の親水性基を有することが好ましく、2~10個の親水性基を有することがさらに好ましく、3~6個の親水性基を有することが特に好ましい。但し、媒体として水を使用しない場合は親水性基を有していなくてよい。

親水性基としてはイオン性解離基である限りいかなるものであってもよい。具体的にはスルホ基、カルボキシ基(それらの塩を含む)、水酸基(塩でもよい)、ホスホノ基(塩でもよい)又は4級アンモニウムを挙げることが出来る。好ましくはスルホ基、カルボキシ基、水酸基(それらの塩を含む)である。

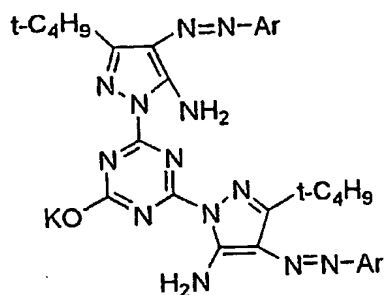
前記一般式(1)(2)(3)および(4)で表される染料は、色再現性の観点から、H<sub>2</sub>O中で380~490 nmの最大吸収波長(λ<sub>max</sub>)を有することが好ましく、400~480 nmのλ<sub>max</sub>を有することがさらに好ましく、420~460 nmのλ<sub>max</sub>を有することが特に好ましい。

## 【0042】

前記一般式 (1) (2) (3) および (4) で表される染料の具体例 (例示染料 1 ~ 39) を以下に示すが、本発明に用いられる染料は、下記の例に限定されるものではない。

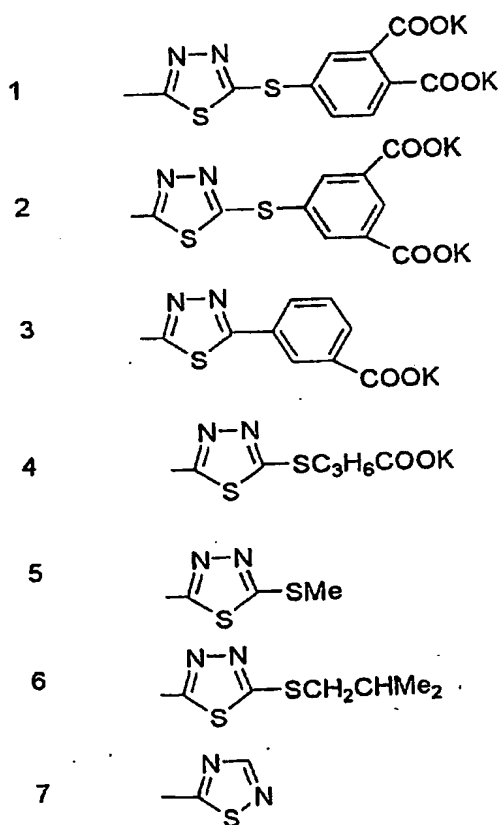
【0043】

【化4】



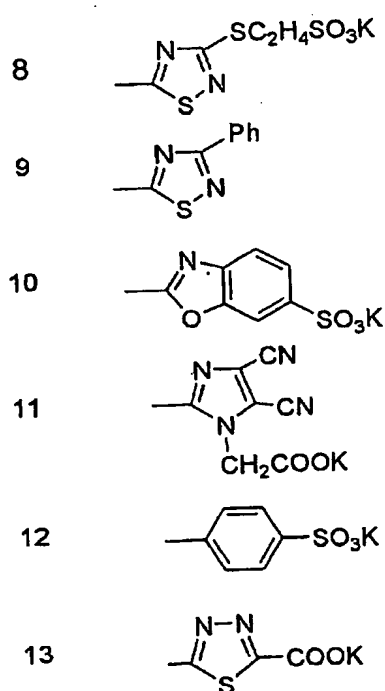
Dye

Ar



Dye

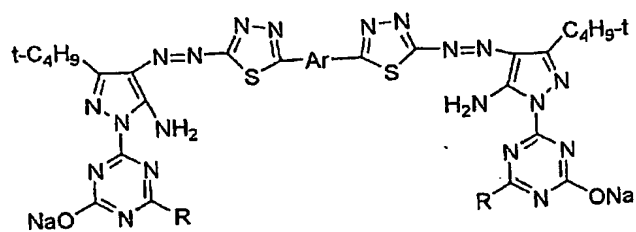
Ar



【0044】



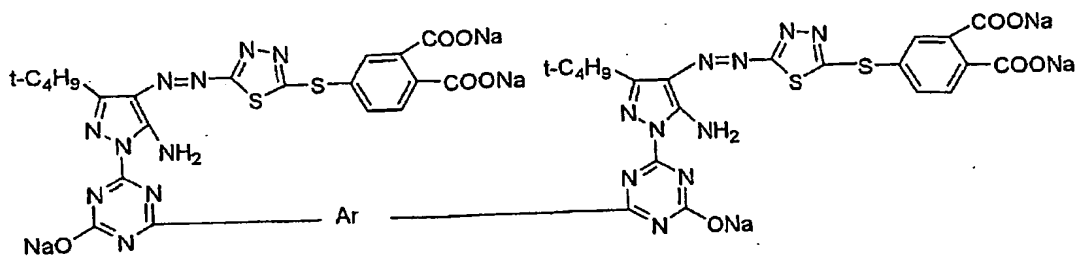
## 【化5】



Dye	R	Ar
14	ONa	-SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S-
15	ONa	-SC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S-
16	ONa	
17	ONa	
18	ONa	
19	ONa	
20		-SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S-
21	-NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	-SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S-
22	-N(CH <sub>2</sub> COONa) <sub>2</sub>	-SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S-
23	-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	-SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S-
24	-NH <sub>2</sub>	-SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S-
25	-SC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> Na	-SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S-
26	-NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	
27	-NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	

【0045】

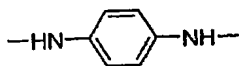
【化 6】



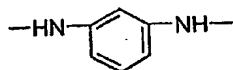
Dye

Ar

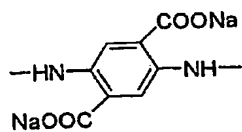
28



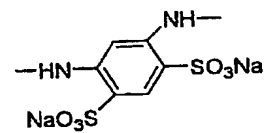
29



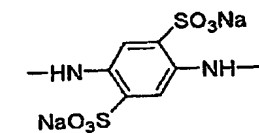
30



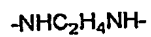
31



32

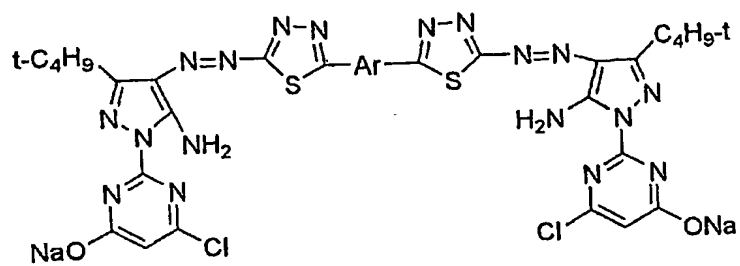


33



【 0 0 4 6 】

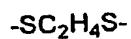
## 【化7】



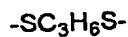
Dye

Ar

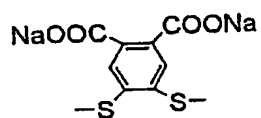
34



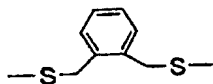
35



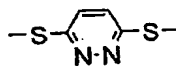
36



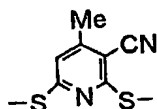
37



38



39

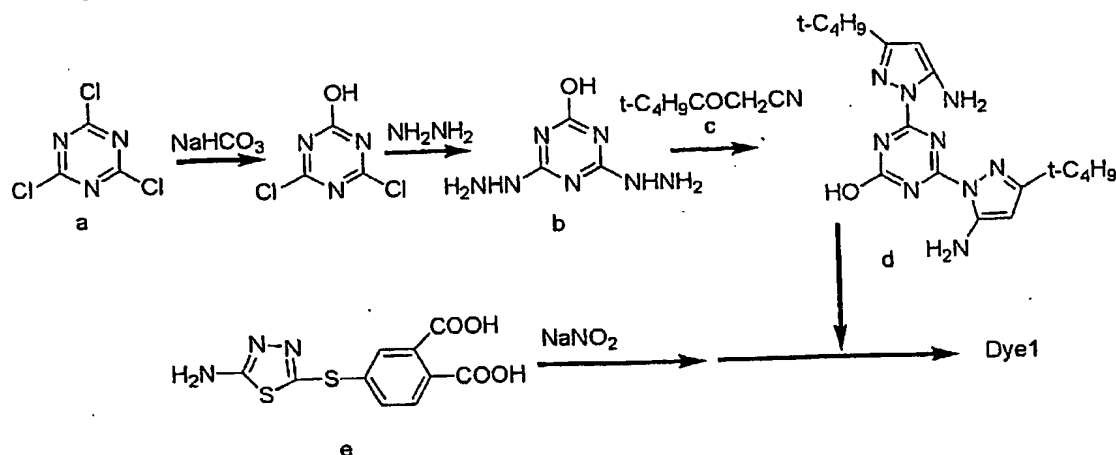


## 【0047】

代表例として染料 (Dye) 1 の合成法を記述する。合成例での各工程は公知の合成法 (特開 2003-277662 号公報及び特願 2003-286844 号明細書が参照できる) を用いて合成可能である。

## 【0048】

## 【化8】



## 【0049】

## [Dye 1の合成]

(1)  $\text{NaHCO}_3$  18.5 gおよび $\text{H}_2\text{O}$  185 mlを40℃に加温し、**a** 18.4 gおよびアセトン48 mlの溶液を加え、一時間攪拌した。アセトンを濃縮した後、ヒドラジン40 gを加え室温で3時間攪拌し、析出した結晶をろ過し、14 gの**b**を得た。

(2) **b** 10.5 g、**c** 20 gおよび $\text{H}_2\text{O}$  330 mlの混合物に1N- $\text{NaOH}$  10 ml加え、3時間加温した。ろ過し、口液を酢酸で酸性にして析出した結晶ろ過し、4 gの**d**を得た。

(3) 15 gの**e**をジアゾ化し、**d** 3 g、 $\text{MeOH}$  100 mlおよび $\text{AcOK}$  16 gの混合物に5℃で加えた。析出した結晶をろ過し、セファデックスを用いてカラムクロマトを行い、4.9 gの染料 (Dye 1)を得た。

$\lambda_{\text{max}}$  451.7 nm ( $\text{H}_2\text{O}$ )、 $\epsilon$ :  $5.88 \times 10^4$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{cm} / \text{mol}$ )

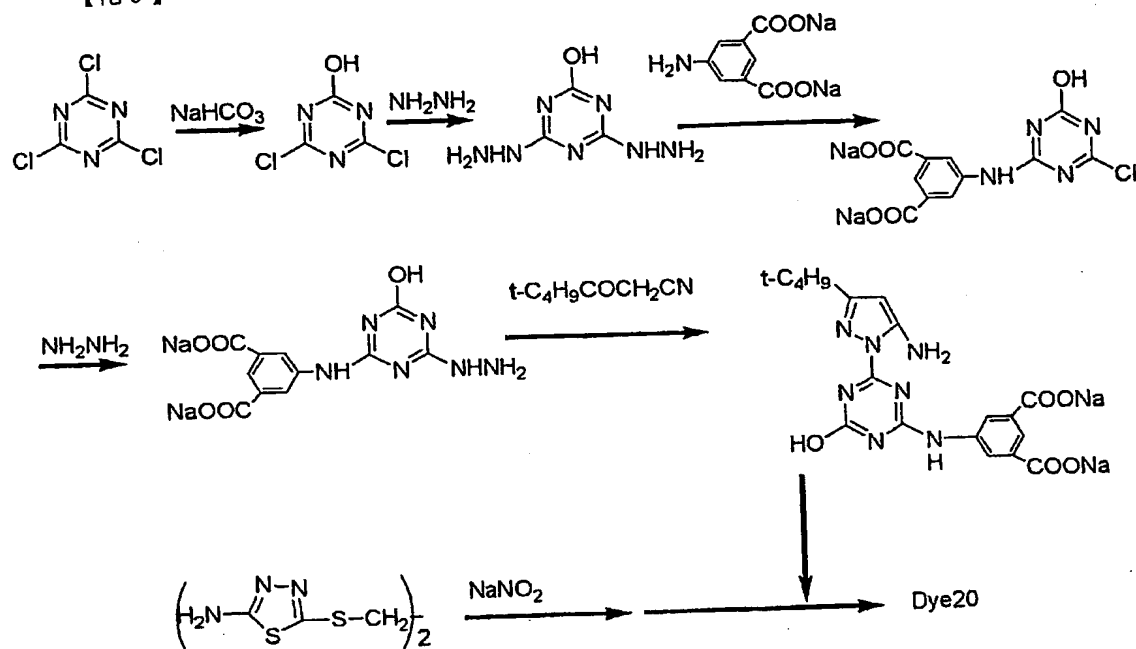
他の染料も同様に合成することが出来る。

## [Dye 20の合成]

以下にDye 20の合成例を示す。前記Dye 1の合成法を適用することでDye 20が同様に合成できる。

## 【0050】

## 【化9】

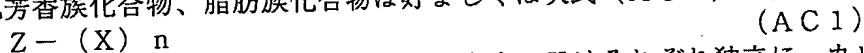


## 【0051】

前記の、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基の少なくとも1つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はその塩について以下説明する。

本発明では、芳香族化合物は複素環であっても炭化水素環であってもよい芳香族化合物を意味する。

前記芳香族化合物、脂肪族化合物は好ましくは次式 (AC1) で表される。



式中、Zは芳香族基、または脂肪族基を表す。Xはそれぞれ独立に、カルボキシル基 ( $-COOH$ )、スルホ基 ( $-SO_3H$ )、及びリン酸基 ( $-OP(O)(OH)_2$ ) から選ばれ、それらは塩の形をとりうる。nは1～6の整数、好ましくは1～4の整数を表す。nが2以上のときは、Xは同じでも異なってもよい。塩のカウンターカチオンについては制限はなく、アルカリ金属、アンモニウム、有機のカチオン (テトラメチルアンモニウム、グアニジニウム、ピリジウムなど) を挙げることができるが、中でもアルカリ金属、アンモニウムが好ましく、特にリチウム、カリウム、ナトリウム、アンモニウムが好ましく、リチウム、アンモニウムが最も好ましい。

## 【0052】

Zで表される芳香族基は複数の芳香族基が連結基で連結された基でも、更にこれらの芳香族環には芳香族基及び／または脂肪族基を置換基として有していてもよい。Zで表される脂肪族基は複数の脂肪族基が連結基で連結された基でも、更にこれらの脂肪族部分には脂肪族基を置換基として有していてもよい。

芳香族基は単環芳香族基でも多環でもよく、好ましくは置換基を有してよい、フェニル基、ピリジル基、ピリドニル基、チオフェニル基、フラニル基等が挙げられる。

多環芳香族基として、好ましくは置換基を有してよい、ナフチル基、キノリル基、インドリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基等が挙げられる。

前記連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(C H_3)-$ 、 $-CH=CH-$ 等及びこれらが複数組合わさった基が挙げられる。

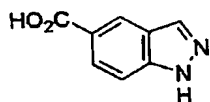
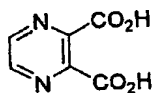
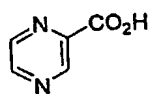
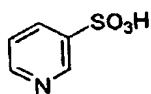
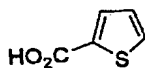
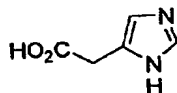
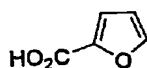
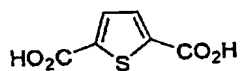
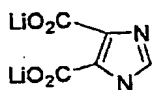
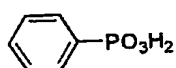
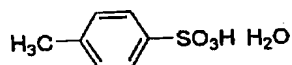
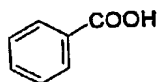
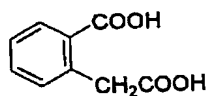
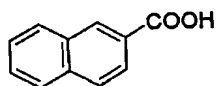
芳香族基及び脂肪族基の置換基としては、前記アリール基の置換基と同じものが挙げられる。Xが結合する位置は芳香族基、脂肪族基に直接でも、またそれらの置換基にでもよい。

## 【0053】

式(AC1)で表される化合物の具体例を以下に記載する。脂肪族基含有化合物としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、n-バレリアン酸(n-吉草酸)、ラウリン酸(ドデカン酸)、ヘキサヒドロ安息香酸(シクロヘキサンカルボン酸); 蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシリック アシッド、エチレンジアミン テトラアセテックシッド; マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸; アスכולビン酸、クエン酸; 芳香族基含有化合物としては、ピロメリト酸(ピロメリテック アシッド)、トリメシン酸、トリメリト酸、スルホフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-メルカプト安息香酸(p-メルカプトベンゾイック アシッド)、チオサリチル酸、スルホサリチル酸、

## 【0054】

## 【化10】



## 【0055】

ピコリン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、キノリン酸、ルチジン酸、イソシンコメロン酸、ジピコリン酸等。更に特願2003-316792号に記載の1分子中に10個を超える非局在化 $\pi$ 電子を有する無色の水溶性平面化合物も用いられうる。

上記のカルボキシル基、スルホ基、リン酸基の少なくとも1つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はその塩の中で、式(AC1)で表される化合物が好ましく、脂

出証特2005-3020551

脂肪族カルボン酸、カルボキシル基及び／またはスルホ基が直接芳香族環に置換した化合物が更に好ましく用いられる。

上記カルボキシル基、スルホ基、リン酸基の少なくとも1つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はその塩をインク組成物全量に対して、好ましくは0.01～60質量%、より好ましくは0.05～10質量%、更に好ましくは0.1～6質量%含む。

#### 【0056】

##### [インク組成物]

本発明の好ましいインク組成物（以降、「インク組成物」を単に「インク」と略記することあり）は、少なくとも一種の一般式（1）で表される染料を含有するインクである。

本発明のインクは、媒体を含有させることができるが、媒体として溶媒を用いた場合は特にインクジェット記録用インクとして好適である。本発明のインクは、媒体として、親油性媒体や水性媒体を用いて、それらの中に、本発明の染料を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。

#### 【0057】

本発明で用いられる染料を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特開2001-240763号、特開2001-262039号、特開2001-247788号のように染料と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特開2001-262018号、特開2001-240763号、特開2001-335734号、特開2002-80772号のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の染料を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明で用いられる染料を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許文献に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記アゾ染料を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許文献以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特開2001-271003号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

#### 【0058】

前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレ



ンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。なお、上記の水混和性有機溶剤は、インクジェット記録用インクの乾燥防止剤、浸透促進剤、湿潤剤などの機能を有する材料である。

#### 【0059】

本発明のインクジェット記録用インク100質量部中に、本発明で用いられる一般式(1)で表される染料を0.1質量部以上20質量部以下含有するのが好ましく、0.2質量部以上10質量部以下含有するのがより好ましく、0.5~9質量部含有するのがさらに好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、一般式(1)で表される染料とともに、他の染料を併用してもよい。2種類以上の染料を併用する場合は、染料の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

インク組成物中において、前記カルボキシル基、スルホ基及びリン酸基の少なくとも1つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び/又はその塩:前記イエロー系染料の質量比が0.1:1.0~6.0:1.0であることが好ましく、0.5:1.0~3.0:1.0がより好ましい。

#### 【0060】

本発明で得られたインクジェット記録用インク組成物には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤(湿潤剤)、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

#### 【0061】

本発明に使用される乾燥防止剤(湿潤剤)としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体(尿素等)が挙げられる。これらのうち尿素、グリセリン、トリエチレングリコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に0.5~50質量%、好ましくは10~50質量%含有する。

#### 【0062】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。

本発明ではジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル系浸透促進剤が好ましく用いられる。

これらはインク中に10~30質量%含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

## 【0063】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

## 【0064】

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

## 【0065】

本発明に使用される消泡剤は、ジメチルポリシロキサンとポリアルキレンオキサイドとのコポリマーであり、ペンダント型、末端変性型又はABN型等があるが、ペンダント型が好ましい。これらのコポリマーはFZ-2203、-2207、-2222、-2166（日本ユニカー社製 商品名）等が挙げられる。

## 【0066】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

## 【0067】

本発明に使用されるpH調整剤は、pH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用できる。23℃でのインクのpHが8～11、好ましくは7～9に調整されていることが好ましい。pHが8未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニウム等が挙げられる。また、前記有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アル

キルスルホン酸等が挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。pH調整剤としては、トリエタノールアミンが特に好ましく用いられる。

#### 【0068】

本発明では表面張力調整剤等として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることができる。

本発明ではアセチレングリコール系（好ましくはアセチレン系ポリオキシエチレンオキシド）界面活性剤が好ましく用いられ、その例として、SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社、サーフィノール 465 など) が挙げられる。界面活性剤の含有量はインク組成物全量に対して 0.001~15 質量%、好ましくは 0.005~10 質量%、更に好ましくは 0.01~5 質量%、特に好ましくは 0.1~5 質量% である。

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、25℃において 20~50 mN/m 以下であることが好ましく、20~40 mN/m 以下であることが更に好ましい。表面張力が 50 mN/m を超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を 20 mN/m 以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

#### 【0069】

本発明のインク粘度は、25℃において 1~30 mPa・s であることが好ましい。更に好ましくは 2~15 mPa・s であり、特に好ましくは 2~10 mPa・s である。30 mPa・s を超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1 mPa・s 未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）—材料の開発動向・展望調査—」（シーエムシー、1997年）162~174 頁に記載されている。

#### 【0070】

本発明に用いられるインクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることが好ましい。フルカラー画像を形成するために、マゼンタインク、シアンインク、及びイエローインクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラックインクを用いてもよい。

#### 【0071】

さらに、本発明における記録方法（好ましくはインクジェット記録方法）では、本発明の記録方法の奏する効果を有する範囲において、上記本発明における一般式（1）で表される染料の他に別のイエロー染料を同時に用いることが出来る。適用できるイエロー染料としては、例えばカップリング成分（以降カブラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分と

して開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等から選択することができる。

#### 【0072】

本発明の記録方法の奏する効果を有する範囲において、使用できるマゼンタ染料としては、例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキシノール染料などのようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

#### 【0073】

本発明の記録方法の奏する効果を有する範囲において、使用できるシアン染料としては、例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようないへテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などいようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

#### 【0074】

適用できる黒色材料としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

#### 【0075】

##### 【インク記録方法】

本発明のインクは被記録材に記録される。本発明の好ましいインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、被記録材としての公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。なお、本発明のインクジェット記録方法として特開2003-306623号公報段落番号0093～0105の記載が適用できる。

#### 【0076】

画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用してもよい。

具体的には、特開2002-166638号公報、特開2002-121440号公報、特開2002-154201号公報、特開2002-144696号公報、特開2002-080759号公報、特開2002-187342号公報、特開2002-172774号公報に記載された方法を好ましく用いることができる。

#### 【0077】

以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙

及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250 $\mu$ m、坪量は10~250g/m<sup>2</sup>が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

**【0078】**

支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

**【0079】**

本発明のインクジェット記録方法はインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いる、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等を用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

**【0080】****【実施例】**

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

**【実施例1】****【0081】**

下記の成分に超純水（抵抗値18M $\Omega$ 以上）を加え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25 $\mu$ mのマイクロフィルターで減圧濾過してイエローインク液Y-101を調製した。

【イエローインクY-101処方】

（固形分）

イエロー染料（Dye1）  
プロキセルXL2（アビシア製）  
尿素

45g/l

5g/l

10g/l

（液体成分）

トリエチレングリコールモノブチルエーテル(TGB)	101g/l
グリセリン(GR)	118g/l
トリエチレングリコール(TEG)	95g/l
2-ピロリドン	20g/l
トリエタノールアミン(TEA)	10g/l
サーフィノール 465 (SW) (日信化学製)	10g/l

## 【0082】

ここで使用したイエロー染料(Dye1、Dye40)の酸化電位は、染料の1mmol/l水溶液を用いて前記測定方法により測定した値である。酸化電位: Dye1 (1.32)、Dye40 (1.33)、分光吸収極大(水): Dye1 (452 nm)、Dye40 (457 nm)。  
イエローインクY-101に対して、次のY-102~Y-106のイエローインクも同様に作製した。

Y-101	イエロー染料 (Dye1 50 g/l)	本発明化合物無添加
Y-102	イエロー染料 (Dye40 50 g/l)	本発明化合物無添加
Y-103	イエロー染料 (Dye40 50 g/l)	本発明化合物 (2-ナフトエ酸: 30 g/l)
Y-104	イエロー染料 (Dye40 50 g/l)	本発明化合物 (マロン酸: 20 g/l)
Y-105	イエロー染料 (Dye40 50 g/l)	本発明化合物 (p-トルエンスルホン酸: 25 g/l)
Y-106	イエロー染料 (Dye1 50 g/l)	本発明化合物 (マロン酸: 20 g/l)

本発明化合物添加によるpH変動は塩基(ex. KOH)あるいは酸(ex. クエン酸)にてpHを8~8.5の範囲に調製した。

また、インクの比較タイプとしてエプソン(株)社製のPM-G800のイエローインクカートリッジを使用した。

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-G800のイエローインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-G800のインクを用い、受像シートはEPSON 写真用紙<光沢>、およびEPSON 光沢紙に階段状に濃度に変化したイエローの単色画像パターンならびにグリーン、レッド、グレーの画像パターンをPM-G800にて印字させ、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

## 【0083】

(評価実験)

1) 吐出安定性については、カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、以下の基準で評価した。

A: 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B: 印字の乱れのある出力が発生する

C: 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

この実験を、インク充填直後(吐出性A)と、インクカートリッジを40℃80%RHの条件下、2週間保存後(吐出性B)に行った。

2) イエロー染料の画像保存性については、印字サンプルを用いて、以下の評価を行った。

[1] 光堅牢性は印字直後の画像濃度 $C_i$ をX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(10万ルクス)を7日照射した後、再び画像濃度 $C_f$ を測定し染料残存率 $C_f/C_i \times 100$ を求め評価を行った。染料残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

[2] 熱堅牢性については、80℃60%RHの条件下に7日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合

をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。  
 [3]耐オゾン性については、オゾンガス濃度が5ppmに設定されたボックス内に10日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。

何れの濃度でも染料残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

3) 金属光沢の発生有無は、イエロー及びグリーン、レッドのベタ印画部を反射光により目視観察し評価した。

得られた結果を下表に示す。

【0084】

【表1】

(表1)

	吐出性A	吐出性B	[1]光	[2]熱	[3]オゾン	金属光沢 写真用紙	金属光沢 光沢紙	備考
Y-101	A	A	A	A	A	○	×	比較
Y-102	A	A	A	A	A	×	×	比較
Y-103	A	A	A	A	A	○	○	本発明
Y-104	A	A	A	A	A	○	○	本発明
Y-105	A	A	A	A	A	○	○	本発明
Y-106	A	A	A	A	A	○	○	本発明
PM-G800	A	A	B	A	B	○	○	比較

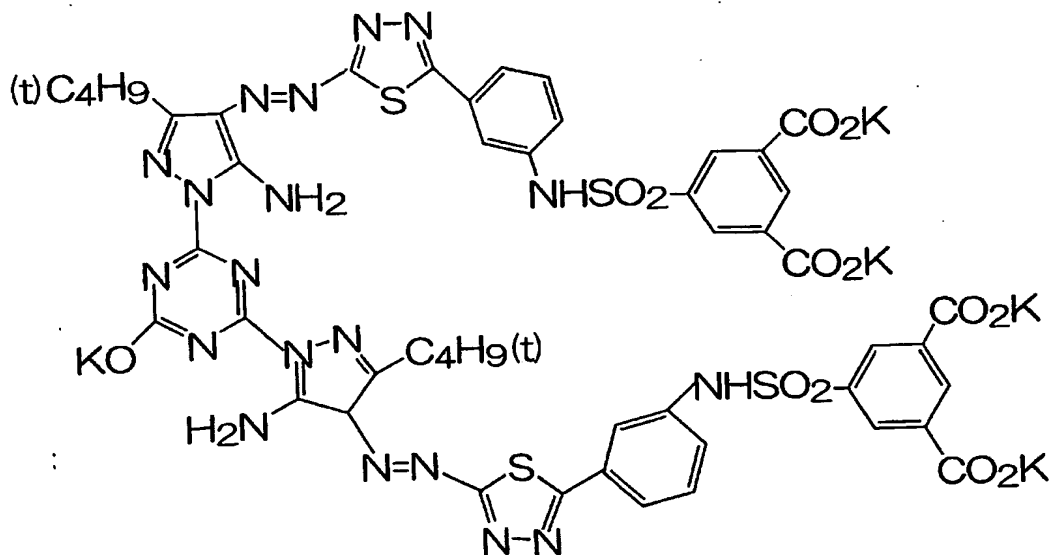
【0085】

表の結果から、本発明のインクを使用した系では吐出性、耐侯性に優れ、金属光沢の発生が押さえられることがわかった。

Dye 40

【0086】

【化11】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】三原色の黄色としての色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度及び環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有し、且つブロンズ現象が発生しない新規なインク組成物を提供する。

【解決手段】 水、酸化電位が1.0より貴であるイエロー系染料、及びカルボキシル基、スルホ基、リン酸基の少なくとも1つを有する、芳香族化合物、脂肪族化合物及び／又はその塩を含むことを特徴とするインク組成物。

【選択図】 選択図なし



特願 2004-211241

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住所  
氏名

1990年 8月14日  
新規登録  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
富士写真フイルム株式会社